



## 拒絶理由通知書

2005年3月7日

特許出願の番号 平成 7年 特許願 第227166号  
 起案日 平成 17年 3月 3日  
 特許庁審査官 廣野 知子 9266 4G00  
 特許出願人代理人 鍾田 充生 様  
 適用条文 第29条第1項、第29条第2項

BEST AVAILABLE COPY

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

## 理由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。
2. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

## 記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

- ・理由 1
- ・請求項 1-3、6-10、12-18について
- ・引用文献等 1-3
- ・備考

引用例 1-3 の各引用例には、担体に担持されたパラジウム等からなる金属源と、有機ホスフィン及びプロトン酸からなるカルボニル化触媒について記載されている。また引用例 1 には、請求項 12-18 に記載のカルボニル化方法が記載されている。

- ・理由 2
- ・請求項 1-18 について
- ・引用文献等 1-5
- ・備考

(1) 請求項 1-3、6-10、12-18 について  
 上記理由 1 参照

## (2) 請求項4-5、11について

カルボニル化触媒において、担体の比表面積を請求項4、11に記載の範囲内にすることおよび担体に対して金属の担持量を請求項5に記載の範囲内にすることは、引用例4、5の各引用例に記載されるように公知技術であり、請求項4-5、11に係る発明は、触媒活性が安定して高くするために引用例1-3の各引用例にこの公知技術を単に組み合わせたにすぎず、当業者が容易になし得ることである。

## 引 用 文 献 等 一 覧

1. 特公平05-029212号公報 ✓
2. 特開平04-366129号公報
3. 特開昭57-197038号公報
4. 特公昭45-005765号公報
5. 特開昭58-072531号公報

---

## 先行技術文献調査結果の記録

## ・調査した分野 I P C第7版

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
C 0 7 C 6 7 / 3 8, 6 9 / 5 4  
C 0 7 B 6 1 / 0 0

## ・先行技術文献

特開昭62-158241号公報  
E P 0 2 7 9 4 7 7 A 1  
特開昭63-154646号公報  
特開平4-215851号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

1. A process for the preparation of a carboxylic acid which comprises reacting an olefin with carbon monoxide in the presence of water, in the presence of a catalyst comprising a molybdenum-nickel or a tungsten-nickel co-catalyst component, in the presence of an halide and in the presence of promoter comprising an organo-phosphorus compound or an organo-nitrogen compound wherein the phosphorus and nitrogen are trivalent.

2. A process as defined in Claim 1, wherein the co-catalyst component comprises a molybdenum-nickel.

3. A process as defined in Claim 1, wherein the promoter is a phosphine.

4. A process as defined in Claim 1, wherein the combination of the co-catalyst and the promoter is the combination of a molybdenum-nickel co-catalyst and a phosphine promoter.

5. A liquid-phase carbonylation catalyst comprising a molybdenum-nickel or a tungsten-nickel co-catalyst component, an organic promoter component and an halide component represented by the following formula X:T:Z:Q, wherein X is molybdenum or tungsten, T is nickel, X and T being in zero valent form or in the form of a halide, an oxide, a carboxylate of 1 to 20 carbon atoms, a carbonyl or an hydride; Z is a halide source which is hydrogen halide, halogen, an alkyl halide wherein the alkyl group contains 1 to 20 carbon atoms or an alkali metal halide, and Q is an organo-phosphorus compound or an organo-nitrogen compound wherein the phosphorus and the nitrogen are trivalent, the molar ratio of X to T being 0.1-10:1, the molar ratio of X + T to Q being 0.05-20:1 and the molar ratio of Z to X + T being 1-1,000:1, the halide being chloride, bromide or iodide.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-197038

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 B 01 J 31/26  
 C 07 C 51/14  
 // C 07 C 53/122

識別記号 庁内整理番号  
 7059-4G  
 7188-4H  
 7188-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)12月3日  
 発明の数 2  
 審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ カルボン酸の製造法およびこれに使用される  
 触媒

⑮ 特 願 昭57-90001  
 ⑯ 出 願 昭57(1982)5月28日  
 优先権主張 ⑰ 1981年5月28日 ⑯ 米国(US)  
 ⑰ 267963  
 ⑰ 発明者 ナビル・リズカーラ  
 アメリカ合衆国ニュージャージ

一州07675リバーベイル・ブル  
 ヒルロード624番

⑰ 出願人 ザ・ハルコン・エス・ディー・  
 グループ・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国ニューヨーク州  
 10016ニューヨーク市パークア  
 ベニュー2番  
 ⑰ 代理 人 弁理士 秋沢政光 外1名

## 明細書の序文(内容に変更なし)

明 国 日

## 1. 発明の名称

カルボン酸の製造法およびこれに使用される触  
 媒

## 2. 特許請求の範囲

(1) オレフィンと一級化成物とを次の存在下、  
 モリブデンニッケルまたはタンゲスタンニッケル共  
 効成分よりなる触媒の存在下、ヘロ  
 ゲン化物の存在下より3価のリンまたは3価  
 の酸素を含有する有機化合物よりなる助効成分の  
 存在下反応させることよりなるカルボン酸の製  
 造法。

(2) 助効成分がモリブデンニッケルよりなる  
 等特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 助効成分がホスファインである特許請求の範囲  
 第1項に記載の方法。

(4) 共効成分および助効成分の組合せがモリブデン  
 ニッケル共効成分およびホスファイン助効成分より  
 なる特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(5) 式 X : T : Z : Q で表わされるモリブデン

ニッケルまたはタンゲスタンニッケル共効  
 成分、有機助効成分およびヘロゲン化物成  
 分(式中 X はモリブデンまたはタンゲスタンで  
 ありまた T はニッケルでかつて X および T は原  
 子価ゼロの形またはヘロゲン化物、酸化物、1  
 ～20原子のカルボニルレート、カルボニル  
 または水酸化物の形で使用され、Z はヘロゲ  
 ネ化水素、ヘロゲン元素、1～20原子の  
 ヘロゲン化アルキルまたはアルカリ金属ヘロゲ  
 ネ化物であるヘロゲンでありそして Q は3価  
 のリンまたは3価の酸素を含有する有機化合物  
 であり、X : T のモル比は 0.1～1.0 : 1 であ  
 り、(X + T) : Q のモル比は 0.05～2.0 :  
 1 でありまた Z : (X + T) のモル比は 1～  
 1.000 である。ヘロゲン化物は塩化物、臭化  
 物またはヨウ化物である)よりなる液相カルボ  
 ニル化反応。

## 3. 発明の詳細を説明

本発明はオレフィンのカルボニル化によるカル  
 ボン酸さらに導体にいえばモノカルボン酸等にア

ロピオノン酸のような低級アルカン酸の製造に関する。

カルボン酸類は多年工業化学会品として知られており多種が種々の製品の製造に使用されている。オレフィンに対する一酸化炭素の作用するをわちカルボニル化によつてカルボン酸類を製造することはレッペ等に係る米国特許第2768968号明細書に記載されているがオレフィンのカルボニル化反応を含むこれらの従来の製法は非常に高压の使用を必要とする。より低い圧力でも効果的なオレフィンのカルボニル化法も提案されている。たとえば米国特許第3,579,551号、同第3,579,552号および同第3,816,488号明細書は米国特許第2768968号明細書で企画されている圧力より低压でヨウ化物の存在下イリジウムおよびロジウムのような第四族貴金属の化合物および錯体の存在下のオレフィンのカルボニル化を記載している。しかしこれらの明細書に記載されている低压カルボニル化法は高压を貴金属を使用しなければならない。その後ペルヤー

等特許860557号明細書は3種のリン化合物を助触媒とするニッケル触媒の存在下およびヨウ化物の存在下アルコールのカルボニル化によるカルボン酸の製造を提案している。この方法は有効であるが目的とする酸の收率の点で改良の余地がある。

従つて本発明の目的のひとつは高压も第四族貴金属を必要とせずまた短時間で高收率でカルボン酸を製造できるカルボン酸特にプロピオノン酸のような低級アルカン酸の改良製造法を得ることである。

本発明によればオレフィンのカルボニル化は3種のリンまたは3種の銀盐を含有する有機化合物よりなる助触媒の存在下およびハロゲン化物、好ましくはヨウ化物、臭化物および(または)塩化物さらに好んでヨウ化物および水の存在下モリブデンニッケルまたはタンクステンニッケル触媒を使用することによつて実施される。前述の性質を有する助触媒-ハロゲン化物系と組合されたこの共触媒が比較的低压でのオレフィンの

カルボニル化を可能にするばかりでなくカルボン酸を迅速かつ高收率で製造できるという意外なことがわかつた。

従つて本発明によれば一酸化炭素は低級アルケンのようないオレフィンと反応して低級アルカン酸のようないカルボン酸を生成したこのカルボニル化はハロゲン化物たとえばハロゲン化炭化水素等にヨウ化エチルのようないハロゲン化低級アルキルの存在下、水の存在下および前述の共触媒および助触媒の組合せの存在下で実施される。たとえばプロピオノン酸は代表的なケースとしてエチレンをカルボニル化することはよつて効果的に製造できる。

同様に他のアルカン酸たとえば酢酸および吉草酸は対応する低級アルケンたとえばプロピレン、ブテン-1、ブテン-2、ヘキセン等、オクタン等のカルボニル化によつて製造することができる。同様に他のアルカン酸たとえばカプリノン酸、カプリル酸、タウリン酸等の高級カルボン酸は対応するオレフィンをカルボニル化することによつて

て製造することができる。

反応例のオレフィンは2~約2.5級の原子序数は2~約1.5級の原子の任意のエチレン性不饱和炭化水素とすることができる。エチレン性不饱和炭化水素は次の一般式



(式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は水素または同一立たはすことなるアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカゴールまたはアラルキルでありまたは  $R_1$  および  $R_2$  のうちの1基および  $R_3$  および  $R_4$  のうちの1基が一結合をつて2~約8級の原子の同一アルキレン基を形成する。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は分枝基とすることができまた本発明の反応に不活性な置換基で置換することができる。)

有用なエチレン性不饱和炭化水素はたとえばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、2-メチルブテン-1、シクロブテン、ヘキセン-1、ヘキセン-1、ヘキセン-2、シクロヘキセン、3-エチルヘキセン-1、イソブチレン、オクテン-1、2-メチルヘキセン-1、エチル

シクロヘキセン、デセナー-1、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノナン、3,3-ジメチルノナン-1、ドデセナー-1、ウンデセナー-3、6-ブロピルデセナー-1、テトラデセナー-2、3-ミルアセナデセン-1、ヘキサデセナー-1、4-エチルトリデセナー-1、オクタデセナー-1、5,5-ジブロピルドデセナー-1、ビニルシクロヘキサン、アリルシクロヘキサン、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\beta$ -ビニルタマン、 $\beta$ -ビニルナフタレン、1,1-ジフェニルエチレン、アリルベンゼン、 $\alpha$ -フェニルヘキセン-1、1,3-ジフェニルブタノン-1、3-ベンジルブタノン-1、ジフェニルベンゼン、1-アリル-3-ビニルベンゼン等である。前述のオレフィンの中で $\alpha$ -臭化水素オレフィンおよび2~約10.0臭化銀子を有するオレフィンたとえばエチレン、ブロピレン、ブテン-1、ヘキセナー-1、ヘプテナー-1、オクテナー-1等すなわち $R_1, R_2, R_3$ および $R_4$ が水または全部で1~8臭化銀子のアルキル基、好ましくは低級アルケンすなわち2~6臭化

銀子のアルケン、特にエチレンが好ましい。

本発明の最適な反応では一級化銀を前述の銀子の共触媒-助触媒-ヘロゲン化物系の存在下エチレンおよび水とを次式



で示すことができるよう反応させてプロピオン酸を生成させる。

一級化銀はオレフィンが液相でガス状である場合には未反応オレフィンとともに液相から取出され組合によつては反応系に循環させる。銀生成物中に存在するヨウ化アルキルのよう液相で液相の比較的よく発発しやすい成分、常圧で液状のオレフィンおよび水および任意の生成物は容易に取出されたとえば液相によつて各成分に分離して反応系に循環させることができた生成物の正味吸収はほとんど独立的に目的とするカルボン酸となる。好ましい液相反応の場合には有機化合物はたとえば液相によつて金属含有成分から容易に分離される。好ましくは反応は反応器で実施され反応器へオレフィン、水、ヘロゲン化物、共触媒

および助触媒が供給される。

前述の化学式からわかるように過渡的にカルボン酸を生成する前述のカルボニル化反応は反応するエチレン性不饱和結合の1モル当量に対して少なくとも1モルの一級化銀および1モルの水を必要とするので過渡オレフィン原料は2モルの水とともに投入されるがこれより多量の水を使用することがある。

本発明の方法を使用すると広範囲の温度たとえば25~350℃が適当であるが、80~250℃の温度が好ましく使用されまたより好ましい温度は100~225℃である。前述の温度より低い温度も使用できるが反応速度を低下させる傾向をもちまた前述の温度より高い温度もまた使用できるが使用によつて格別の別点を生じない。反応時間も吸収法のひとつのパラメーターではなく使用温度に大きく依存するが、たとえば典型的な滞留時間は一般に0.1~2.0時間である。反応は大気圧以上の圧力で実施されるが特殊な高圧装置を要するような過度の高圧を必要としない。一般に

反応は好ましくは10.5~14.1kPa(1.5~2.0.00psi)、最適には1.05~7.0.0kPa(1.5~1.0.00psi)特に4.9~14.1kPa(3.0~2.0.0psi)の一級化銀分圧を使用することによつて効果的に実施されるが0.0.7~3.52kPa(1~5.0.00psi)またはさらに7.03.4kPa(1.0.000psi)までのCO分圧を使用できる。一級化銀の分圧を前述の値に設定することによつてこの反応剤の当量が反応器に常に存在する。全圧はもちろん目的とする一級化銀の分圧とする圧力であるが好ましくは液相を維持するのに必要な圧力でありこの場合反応はオートクレーブまたは類似の装置中で有利に実施することができる。目的とする滞留時間後に反応混合物をたとえば液相によつて液相の留分に分離される。好ましくは反応生成物は分留塔または一級の蒸留塔よりなりまた効果的に商品のカルボン酸から効率性成分を分離した商品のカルボン酸を反応混合物中の効率性の小さい成分および助触媒から分離する蒸留塔へ導入される。効率性成分の部

点は十分に離れているので通常の蒸留による分離に問題を生じない。同様に高沸点有機成分は蒸留によつて容易に比較的に揮発性の低い錯体を形成することができる金属触媒成分および任意の有機助触媒から分離できる。このように採取されたロウ化成分を含有する共触媒および助触媒は新しく補給されるオレフィン、一酸化炭素および水と組合わされ反応してさらにカルボン酸を生成する。

必須ではないがこの製法は溶媒または希釈剤の存在下実施できる。高沸点溶媒または希釀剤、好ましくは製品のカルボン酸そのもの、たとえばエチレンのカルボニル化の場合のビロビオン酸そのものの存在はさらに適度の全圧の使用を可能にする、あるいは溶媒または希釀剤は製造環境に不活性である任意の有機溶媒たとえばオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびテトラリンのうちを炭化水素またはカルボン酸とすることができます。溶媒としてカルボン酸を使用する場合に製造する酸に相当するものであることが好ましい。何故ならば反応に使用される溶媒は反応系に関連性

を持つものが好ましくたとえばエチレンのカルボニル化の場合に酢酸のような他のカルボン酸を使用することもできるがプロピオン酸を使用する方が好ましいからである。反応生成物そのものでない溶媒または希釀剤は反応混合物中の目的製品と十分にちがつた沸点をもち当業者に周知のように容易に分離できるものから適当に選択される。混合溶媒も使用できる。

一酸化炭素は好ましくは市販品のような実質的に純粋を形で使用される場合によつては二酸化炭素、窒素、メタンおよび希ガスのような不活性希釀剤が混合されていてもよい。希釀ガスの存在はカルボニル化反応には影響しないがCOの分圧を所要値に保つために全圧を増加させなければならぬ。不純物として含まれことがある水素は問題がないばかりでなく触媒を安定させる傾向を示すことがある。実際にはCOの分圧を低下させるために水素または前述の任意の不活性ガスで希釀することがある。

共触媒は任意の形すなわち原子価ゼロの状態ま

たは任意の原子価の形で使用できる。たとえばニッケルおよびモリブデンまたはタンゲスタンは微粉砕した金属単体または反応系に共触媒成分を効果的に導入する有機化合物たとえば無機化合物とすることができます。従つて代表的な化合物には炭酸塩、酸化物、水酸化物、臭化物、ロウ化物、塩化物、オキシハロゲン化物、水素化物、メトキシドのよう~~き~~低級アルコキシドまたはカルボン酸イオンが1~20炭素原子のアルカン酸から誘導されるカルボン酸のMn、WまたはNi塩たとえば酢酸塩、硫酸塩、チタン酸塩、ラウリン酸塩、安息香酸塩等がある。同様に共触媒成分のうちのどれかの錯体たとえばカルボニルおよび金属アルキルならびにカレート、金属化合物およびエノール塩を使用することもできる。その他の錯体にはたとえばピスー(トリフェニルホスフィン)ニッケルジカルボニル、トリシクロペンタジエニルトリニッケルジカルボニル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケルおよび他の成分の対応する錯体たとえばモリブデンヘキサカルボニルおよびタンゲ

ステンヘキサカルボニルがある。前述の触媒成分の中には金属共触媒成分と後述の有機助触媒から誘導される有機助触媒配位子との錯体も包括される。

特に好ましい共触媒は元素形、ハロゲン化物特にロウ化物および有機塩たとえば製造しようとする酸に相当するモノカルボン酸の塩よりなる化合物である。前述の化合物および錯体はこれらの共触媒成分の適当な形を単に例示しただけのことであり本発明を限定するものではないことが理解されると思われる。

使用される前述の共触媒成分は市販の金属または金属化合物に通常付属している不純物を含有していてもよくことさら精製する必要はない。

有機リン助触媒は好ましくはホスファイトなど



で示されるホスファイト[式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup>

は同一またはことなりそれぞれアルキル(好ましくは1~20炭素原子のアルキル)、シタロアルキル、アリール(好ましくは6~18炭素原子のアリール)、アミド(たとえばヘキサメチルリントリアミド)またはヘロゲン原子である]で示されるホスファインである。代表的な炭化水素ホスファインにはトリメチルホスファイン、トリプロピルホスファイン、トリシクロヘキシルホスファインおよびトリフェニルホスファインが包括される。有機酸助触媒は好ましくは第三アミンまたはアミド、ヒドロキシナミン、ケトアミン、ジアミン、トリアミンその他のポリアミンのような多官能性含有化合物または2基以上の他の官能基を含む酸素含有化合物である。代表的な有機酸助触媒には2-ヒドロキシビリジン、8-キノリノール、1-メチルピロリドン、2-イミダゾリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、ジシクロヘキシルアセトアミド、ジシクロヘキシルメチルアミン、2,6-ジアミノビリジン、2-キノリノール、N、N-ジエチルトルアミド、イミダゾール、ビリジン、

ピコリン等がある。

一般に有機助触媒は触媒系に別個に添加されるが任意の助触媒金属との錯体たとえばビス(トリフェニルホスファイン)ニッケルジカルボニルまたはテトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケルとして添加することも可能である。単純有機助触媒と錯体助触媒とを同時に使用することもできる。有機助触媒と共触媒金属との錯体を使用するとき単純有機触媒を併用することもできる。

使用される各共触媒成分の量には全く限界がなく本発明の方法のパラメーターではなく広範囲に変えることができる。当業者に周知のように触媒の使用量は反応速度に影響するので目的とする適当で合理的な反応速度を与えるよりな量である。しかしながらどんな量の触媒でも本質的に主反応を容易にするとができる触媒の有効量と考えることができる。各触媒成分は反応混合物1ムに對してたとえば1ミリモル~1モル、好ましくは5~500ミリモル、最適には15~150ミリモルの量で使用される。

第二の共触媒成分に対するニッケルの比率も変化させることができる。ニッケル1モルに対して第二の共触媒成分はたとえば0.01~100モル、好ましくは0.1~20モル、最適には1~10モルである。

有機助触媒の量も広範囲に変化させることができるが一般に共触媒成分0.1~10モル、好ましくは0.5~5モル、最適には1~5モルに対して1モルの量の助触媒が使用される。

ヘロゲン化物成分の量も広範囲に変化させることができるとが一般にヘロゲン化物成分はヘロゲン元素に換算してニッケル1モルに対して少なくとも0.1モル存在しなければならない。一般にニッケル1モルに対してヘロゲン化物1~100モル好ましくは2~50モルの量が使用される。通常ニッケル1モルに対して200モル以上のヘロゲン化物は使用されない。明らかにヘロゲン化物成分は反応系に必ずしもヘロゲン化炭化水素として添加する必要がなく別の有機ヘロゲン化物またはヘロゲン化水素または他の無機ヘロゲン化物た

とえばアルカリ金属またはその他の金属の塩のような塩またはヘロゲン元素としてすら供給することができる。

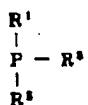
明らかに前述の反応は容易に連続的に実施することができその場合に反応剤および触媒を好ましくは助触媒と組合せて該当する反応器に連続的に供給した反応混合物を連続的に蒸留して揮発性の有機成分を分離し目的とする製品または生成混合物たとえばカルボン酸を取得し他の有機成分を反応器に循環させた液相反応の場合には残留するニッケルを含有する共触媒または共触媒および助触媒含有フラクションも反応系に循環させる。

モリブデンニッケルまたはタンクスデンニッケル共触媒成分、有機助触媒成分およびヘロゲン化物成分よりなる触媒系の特徴を例は次式

X : T : Z : Q

(式中XはモリブデンまたはタンクスデンでありTはニッケルであり、XおよびTはそれぞれ原子価ゼロの形またはヘロゲン化物、酸化物、1~20炭素原子のカルボキシレート、カルボニルま

たは水素化物の形で添加され、Zはハロゲン化水素、ハロゲン、1~20族元素原子のハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アルカリ金属よりなるハロゲン素でありまたQは3価のリンまたは3価の硅素を含有する有機リン化合物または有機硅素化合物である)で示すことができる。好ましい化合物として前述された塩素またはリン化合物が好ましくまた最適の形のQは前述の式



で示されるホスフイン等に塩化水素ホスフインである。Tに対するXのモル比は0.1~1.0:1でありQに対する(X+T)のモル比は0.05~2.0:1でありまた(X+T)に対するZのモル比は1~1.000:1、好ましくは5~100:1である。ハロゲン化物は塩化物、臭化物またはヨウ化物、好ましくはヨウ化物である。

明らかに前述の反応は容易に連続式に実施できその際反応剤および触媒を該当する反応帯へ連続

的に供給した反応混合物を連続的に蒸留して揮発性有機成分を分離し主としてカルボン酸よりなる製品の生成量に相当する量を取扱しその他の有機成分を反応帯に循環させまた液相反応にあつては残留する触媒含有フラクションもまた循環させる。

また明らかに本発明の方法に包括される触媒反応は場合によつては反応剤が触媒と接触するとき気相となるよう圧度に開通して全圧を適切に調整することによつて気相で実施することも可能である。気相反応の場合もまた場合によつては液相反応の場合も触媒成分を担体に担持することができる。すなわち触媒成分は通常の担体たとえばアルミナ、シリカ、炭化ケイ素、酸化ジルコニウム、炭素、ポーキサイト、アタバルドン粘土等に分散させることができる。触媒成分は担体に常法たとえば担体に触媒成分の溶液を含浸させることによつて担持させることができる。担体上の触媒成分の濃度は広範囲に変化させることができたとすれば0.01~1.0重量%またはそれ以上とするこ

とができる。気相反応に対する代表的な反応条件は温度100~350℃、好ましくは150~275℃、最適には175~255℃、圧力絶対圧0.07~3.52kPa(1~5000psia)、好ましくは3.5~10.5kPa(50~1500psia)最適には10.5~35.2kPa(150~500psia)であり、標準温度および圧力に換算した空間速度は5.0~10.000/時、好ましくは2.00~6.000/時、最適には5.00~4.000/時とする。担持触媒の場合にヨウ化物成分は反応剤の中に混入し触媒には添加しない。

次の実施例は本発明をさらに深く理解するためのものであつてこれらの実施例が單に例示を目的とするものであつて本発明を限定するものと解してはならないことを理解しなければならない。これらの実施例ですべての部およびパーセントは特記しない限り重量基準である。

#### 実施例1

この実施例で磁気かまぜ機を設備したガラスライニング圧力容器を使用した。反応器に水50

部、ヨウ化エチル20部、ヨウ化ニッケル(NiI<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)8部、モリブデンヘキサカルボニル15部および溶媒としてプロピオン酸エチル150部を装入した。反応器のガスをアルゴンで置換し次に水素で5.5kPa(50psig)K加圧し一酸化炭素で28.1kPa(400psig)とした。次に反応器をかきませながら17.5℃とジェチレンを圧力を5.62kPa(800psig)とジェチレンと一酸化炭素との1:1の混合物を再装入することによつて圧力を5.62kPa(800psig)に維持し温度を17.5℃に維持した。2時間の反応時間後反応混合物のガスクロマトグラフ分析(G.C.分析)はプロピオン酸48.9重量%が含有されることを示した。実施例1および2で装入された全量のプロピオン酸エチルが採取された。

#### 実施例2

実施例1に記載の圧力反応器に水50部、ヨウ化エチル20部、ヨウ化ニッケル(NiI<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)8部、モリブデンヘキサカルボニル10部、トリ

フェニルホスフイン 20 部および溶媒としてプロピオニ酸エテル 150 部を装入した。反応器のガスをアルゴンで置換し水銀で 1.76 kPa / mL (25 psig) に加圧し既て一酸化炭素で 1.05 kPa / mL に加圧した。次に反応器をかきまぜながら 175 ℃ に加熱し圧力をエチレンで 3.09 kPa / mL (440 psig) にした。エチレンと一酸化炭素の 1:1 の混合物を再充填することによって圧力を 3.19 kPa / mL に維持し温度を 175 ℃ に保つた。3 時間の反応後、G.C. 分析は反応混合物が 5.4 相当のプロピオニ酸を含有することを示した。

#### 実験例 3

トリフェニルホスフインの代りに等量のトリアルキルホスフインを使用したこと以外は実験例 2 を反復した。20 分間の反応後、反応混合物の G.C. 分析は混合物が 4.2 相当のプロピオニ酸を含有することを示した。

#### 実験例 4

実験例 1 に記載の圧力反応器に水 50 部、ヨウ

エタン 20 部、ロウ化ニッケル (NiI<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 8 部、モリブデンヘキサカルボニル 15 部、2-ピコリン 10 部および溶媒としてプロピオニ酸エテル 150 部を装入した。反応器内のガスをアルゴンと置換し水銀で 5 kPa / mL (50 psig) に加圧し既て一酸化炭素で 24.6 kPa / mL (350 psig) まで加圧した。反応器をかきまぜながら 175 ℃ に加熱しエチレンを使用して圧力を 56.2 kPa / mL (800 psig) としエチレンと一酸化炭素との 1:1 の混合物を再充填することによって圧力を 56.2 kPa / mL に保ち温度を 175 ℃ に保つた。3 時間の反応後の反応混合物の G.C. 分析は混合物がプロピオニ酸 5.5 相当を含有することを示した。

#### 実験例 5

2-ピコリンを溶媒のピリジンで代用したこと以外は実験例 4 を反復した。2 時間で全量の水がプロピオニ酸に変換した。

#### 実験例 6

歯車かきまぜ機を設置したグラスライニング圧

力反応器に水 30 部、ロウ化エテル 250 部、ロウ化ニッケル (NiI<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 12 部、モリブデンヘキサカルボニル 12 部、トリフェニルホスフイン 20 部および溶媒としてプロピオニ酸 200 部を装入した。反応器のガスをアルゴンで置換しエチレンで 21.1 kPa / mL (300 psig) に加圧し既て一酸化炭素で 42.2 kPa / mL (600 psig) に加圧した。反応器をかきまぜながら 120 ℃ に加熱し圧力をエチレンと一酸化炭素との 1:1 の混合物で 7.03 kPa / mL (1000 psig) まで加圧した。エチレンと一酸化炭素との 1:1 の混合物を再充填することによって圧力を 7.03 kPa / mL に保ち温度を 120 ℃ に保つた。15 分間の反応時間後の反応混合物の G.C. 分析は混合物が 3.4 相当のプロピオニ酸を含有することを示した。このことは水のプロピオニ酸への変化率が 100% であることを表わし反応液出物に水はなかつた。

#### 実験例 7

実験例 6 に記載の反応器を使用しこれに水 100 部、ロウ化エテル 150 部、ロウ化ニッケ

ル (NiI<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 12 部、モリブデンヘキサカルボニル 12 部、トリフェニルホスフイン 20 部および溶媒としてプロピオニ酸 200 部を装入した。反応器ガスをアルゴンで置換し水銀で 3.5 kPa / mL (50 psig) に加圧し既て一酸化炭素で 28.1 kPa / mL (400 psig) まで加圧した。次に反応器をかきまぜながら 186 ℃ に加熱し圧力をエチレンによって 56.2 kPa / mL (800 psig) としエチレンと一酸化炭素との 1:1 の混合物を再充填することによって圧力を 56.2 kPa / mL に保ち温度を 186 ℃ に保つた。2.5 時間の反応後、反応混合物の G.C. 分析は 5.5.6 相当のプロピオニ酸が含有されていることを示した。反応混合物の量増加および分析は液出物が 36.9.7 部のプロピオニ酸を含有することを示した。

#### 実験例 8

実験例 6 に記載の反応器に水 30 部、ピーストリフェニルホスフイン、ニンケル、ジカルボニル 6 部、モリブデンヘキサカルボニル 6 部、

トリフエニルホスフィン15部、塩酸10部を上び触媒として0-キシレン200部を装入した。反応器中のガスをアルゴンで置换し水温で7.0 kPa/dG (100 psig) に加压し続いて一段化炭素で28.1 kPa/dG (400 psig) まで加压し次に反応器をかきまぜながら190℃に加熱した。エチレンを使用して圧力を70.3 kPa/dG (1,000 psig) に昇圧させエチレンと一段化炭素との1:1の混合物を充填することによって圧力を70.3 kPa/dGに保ち反応温度を175℃に保つた。1時間の反応時間後反応混合物のG.C.分析は13.2質量%のプロピオノン酸が含有されていることを示した。

#### 実施例9

磁気かきまぜ機を設備したグラスライニング圧力反応器に水200部、プロピオノン酸メチル20部、ヨウ化エチアル50部、ヨウ化ニッケル12部モリブデンカルボニル15部およびトリフエニルホスフィン30部を装入した。反応器内のガスをアルゴンで置换し水温で7.0 kPa/dG (100

を反応した。35分間の反応後G.C.分析は完全プロピオノン酸に転換したことを示した。

#### 比較例A

モリブデンを添加しなかつたこと以外は実施例1を反復した。3時間の反応後圧力降下の現象は全く見られなかつた。G.C.分析はエチレンのカルボニル化によるプロピオノン酸の生成がなかつたことを示した。

#### 実施例12

実施例9に記載のような反応器を使用しこれに触媒としてプロピオノン酸エチアル150部、水50部、臭化エチアル20部、モリブデンヘキサカルボニル10部、ピーストトリフエニルホスフィン、ニッケル、カルボニル8部およびトリフエニルホスフィン20部を装入した。反応器を水温で1.8 kPa/dG (25 psig) に加压し続いて一段化炭素で10.5 kPa/dG (150 psig) に加压し128℃に加熱した。次にエチレンを導入して33.7 kPa/dG (480 psig) に昇圧し以後エチレンと一段化炭素との1:1の混合物を充填

polB) に加压し続いて一段化炭素で3.5.2 kPa/dG (500 psig) まで加压した。次に反応器をかきまぜながら175℃に加熱しエチレンと一段化炭素との1:1の混合物によつて圧力を65.3 kPa/dG (900 psig) とし以後エチレンと一段化炭素との1:1の混合物を再充填することによつて圧力を65.3 kPa/dGに保ち温度を175℃に保つた。2.5時間の反応後混合物のG.C.分析は5.4質量%のプロピオノン酸が含有されていることを示した。反応流出物の質量は装入物質量より50%高くなることがわかつた。このことは反応速度が4.3モル/l/時であることを示す。

#### 実施例10

ヨウ化ニッケルの代りに等当量のニッケルテトラカルボニルを使用したこと以外は実施例を反復し同一の結果を得た。

#### 実施例11

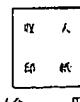
モリブデンカルボニルの代りに等当量のタンガステンカルボニルを使用したこと以外は実施例6

することによつて圧力を33.7 kPa/dGに維持し反応を178℃で2時間実施した。G.C.分析はプロピオノン酸が13.44部生成したことを示した。

#### 実施例13

臭化エチアルの代りに20部のクロロエタンを使用したことおよび反応器をエチレンで3.5.2 kPa/dG (500 psig) に加压したこと以外は実施例2を反復し反応を175℃で実施した。G.C.分析は100部のプロピオノン酸が生成して反応混合物中のプロピオノン酸の濃度が3.3質量%となることを示した。

代理人弁理士 秋沢政光  
他1名



(金 円)

自 発  
手続補正書  
登録者に付る

昭和57年6月30日

特許庁 長官 殿

## 1. 事件の表示

特許 昭57-第90001号

2. 発明の名称 カルボン酸の製造法 およびこれに  
シロク ラリバウ  
使用される酵母

3. 補正をする者  
事件との関係 出原貢人

住所(居所) アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10016,  
ニューヨーク市、ハーバーフィー、ニューヨーク番

氏名(名称) ザ.ハルコン・エス・ティ・・クルーフ・インコ-ホーリーツ

## 4. 代理人

居所 東京都中央区日本橋兜町12番1号 太洋ビル

氏名(5792) 弁理士 秋沢 政光



5. 補正命令の日付 昭和 一年 月 日(発送)

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象 明細書



特許庁

57.6.30

出原貢人

## 8. 補正の内容 別紙の通り書き明細書の仔細書(内容に変更なし)

60 10.18

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和57年特許願第 90001号(特開昭57-197038号, 昭和57年12月3日発行 公開特許公報 57-1971号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 2(1)

Int. C.I.	識別記号	庁内整理番号
	B01J 31/26	7059-4G
	C07C 51/14	8318-4H
//	C07C 53/122	6464-4H

特許  
印紙  
(金  
円)

自発  
指令による  
手続補正書

昭和60年7月31日

特許庁長官殿

通

## 1. 事件の表示

特願昭57-第90001号

2. 発明の名称 カルボン酸の製造法およびこれに  
使用される触媒

## 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所(居所) アメリカ合衆国ニューヨーク州10016。  
ニューヨーク市、パークアベニュー2番  
氏名(名称) ザ・ハルコン・エス・ディー・グループ、  
インコーポレーテッド

## 4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋兜町12番1号 太洋ビル

氏名(5792)弁理士秋沢政光

5. 補正命令の日付 昭和年月日(発送)

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書(特許請求の範囲)

8. 補正の内容 別紙の通り

方式  
審査

## 補正の内容

## 1. 特許請求の範囲を下記の通り改める。

(1) オレフィンと一酸化炭素とを水の存在下、モリブデン・ニッケルまたはタンクステン・ニッケル共触媒成分よりなる触媒の存在下、ハロゲン化物の存在下および有機リン化合物または有機窒素化合物(ただし、リン及び窒素は3価である)よりなる助触媒の存在下反応させることによりなるカルボン酸の製造法。

(2) 共触媒成分がモリブデン・ニッケルよりなる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 助触媒がホスファインである特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 共触媒がモリブデン・ニッケルよりなり助触媒がホスファインである特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(5) 式  $X : T : E : Q$  で表わされるモリブデン・ニッケルまたはタンクステン・ニッケル共触媒成分、有機助触媒成分およびハロゲン化物成分(式中  $X$  はモリブデンまたはタンクステンであ

り、 $T$  はニッケルであり、 $X$  および  $T$  は原子価ゼロの形またはハロゲン化物、酸化物、1~20炭素原子のカルボキシレート、カルボニルまたは水素化物の形であり、 $E$  はハロゲン化水素、ハロゲン、ハロゲン化アルキル(ただしアルキル基が1~20個の炭素原子を含む)またはアルカリ金属ハロゲン化物であるハロゲン源であり、そして  $Q$  は有機リン化合物または有機窒素化合物(ただし、リン及び窒素は3価である)であり、 $X : T$  のモル比は 0.1~1.0:1 であり、 $(X + T) : Q$  のモル比は 0.05~2.0:1 でありまた  $E : (X + T)$  のモル比は 1~1.000 であり、ハロゲン化物は塩化物、臭化物またはヨウ化物である)よりなる液相カルボニル触媒。」

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.